

### **Montmorillonit-huminsav komplexek adszorpciós, kationkicszerélődési és viszkozitási tulajdonságai**

K. GHOSH, N. K. BISWAS, B. MANDAL, és A. CHATTOPADHYAY

*Calcuttai Egyetem, Agrokémiai Tanszék Calcutta, (India)*

DEMOLON és BARBIER [1] huminsavak jól definiált megkötődését mutatták ki agyagon. RASHID és munkatársai [6] valamint mások szerint ilyen agyag-humusz közötti kötések elsősorban poláros csoportok jelenlétének, valamint részben fizikai erőhatásoknak tulajdoníthatók.

Többek között KODAMA és SCHNITZER [4] úgy vélik, hogy az említett komplexek az agyagásványok rétegei közötti felületeken alakulnak ki. Újabban MORTLAND [5] és GREENLAND [3] az agyag-humuszkomplexek képződésének alábbi mechanizmusait különböztetik meg:

a) „Anion kicszerélődési reakciók”, amelyekben hangsúlyozott szerep jut az agyagfelületen levő Fe és Al ionoknak, amelyek könnyen képeznek polihidroxidokat, amelyekhez a szervesanyag kötődik.

b) „Ligandum csere reakció”, melyek során a szerves anion a hidroxid felületén levő Fe vagy Al atomok koordinációs szférájába bahatolva épül be a felületi hidroxil rétegbe.

c) „Hidrogénkötés” mechanizmus, mely a poláros szerves molekulát és az agyag kicszerélhető fémkationjait az elsődleges hidrátburok vízmolekuláján keresztül összekötő HOH hidkötés képződését feltételezi.

Három jellemző indiai talajtípusból: barna erdőtalaj (Atharkhai), öntéstalaj (Sultanpur) és laterites talajból (Durgapur) vett mintákból a humuszt kivontuk, majd ezt követően fracionáltuk. További kísérleteink céljára csak a huminsav, azaz a lúgban oldható és savban oldhatatlan frakciót használtuk fel, hidrogénionokkal telítettük, majd dialízissel tisztítottuk. A  $2\ \mu$  átmérő alatti montmorillonit frakciót standard indiai (Bihar-ból származó) bentonit szokásos módszerekkel történő diszpergálása után választottuk le. A H-nel telített agyagot a szervesanyag eltávolítása után szintén dialízissel tisztítottuk.

Montmorillonit-huminsav komplexek előállítása céljából a huminsav szólt a H-agyag kolloid oldatával kevertük össze különböző: 1 : 2,5, 1 : 5, 1 : 7,5 1 : 10 és 1 : 15 arányban. Az így készített modell-keverékeket ezután becsiszolt dugós jénai edényekbe helyeztük és kb. 1 hétig állni hagytuk. Az egyensúlyt a keverékek időnkénti összerázásával segítettük elő.

Az adszorpció vizsgálata céljából minden egyes montmorillonit-huminsav keverék szűrletének egy részéből kolorimetriás módszerrel meghatároztuk a szervesanyag, illetve C tartalmat, ezután végeztük a potenciometriás savmeghatározásokat NaOH mérőoldattal  $35 (\pm 0,1)^\circ\text{C}$ -on, Elico típusú

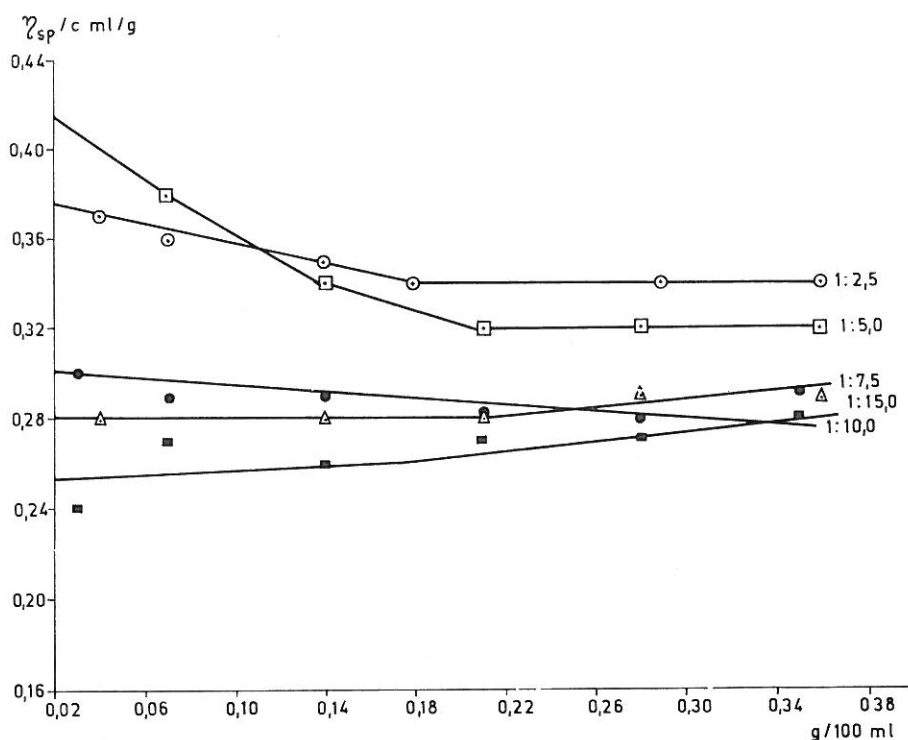
1. táblázat

Az izolált huminsavak és az agyag kationkicszerelő kapacitása

(1) Huminsav minta	(2) Agyag	(3) Koncentráció, %	(4) Kationkicszerelő kapacitás, mgé/100 g
a) Barna erdőtalaj	Montmorillonit	0,003	293
b) Öntéstalaj		0,0053	427
c) Laterites talaj		0,0057	465
		0,05	80,0

pH mérőn. A viszkozitásmérésekhez a montmorillonit-huminsav keverékeket vízzel felhígítottuk, és a kifolyás idejét Ubbelohde típusú, 12 ml kapacitású viszkoziméteren mértük, melynél a víz kifolyási ideje  $35 (\pm 0,1)$  C°-on 260 másodperc volt.

A 2. táblázat adataiból kitűnik, hogy a modellkeverékekben a huminsav arány csökkenésével a kölcsönhatásoknak nemcsak a mértéke, hanem intenzitása is észrevehetően megnőtt. Ez a megfigyelés jól egyezik a SEN [7] által leírtakkal. A kölcsönhatások mértékének sorrendje a különböző talajok-



1. ábra

Összefüggés a barna erdőtalajból kivont huminsav-montmorillonit komplex viszkozitátszáma és a modellkeverék koncentrációja között. Füg. tengely: Viskozitátszám. Vízsz. tengely: Koncentráció. Az arányok a huminsav-agyag aránya a modell-keverékben.

2. táblázat

Huminsavak adszorpciója montmorilloniton

(1) Talajminta	(2) Huminsav— agyag arány	(3) Agyag- mennyiség, g (m)	(4) Huminsav- mennyiség, g (x)	(5) 1 g agyaghoz adott huminsav (x/m)	(6) Az egyensúlyi rendszerben mért huminsav	
					mennyiség, g	%
a) Barna erdőtalaj	1 : 2,5	0,485	0,194	0,400	0,083	43
	1 : 5,0	0,485	0,097	0,200	0,044	45
	1 : 7,5	0,509	0,068	0,133	0,033	48
	1 : 10,0	0,485	0,049	0,100	0,025	51
	1 : 15,0	0,437	0,291	0,066	0,016	56
b) Öntéstalaj	1 : 2,5	0,156	0,063	0,400	0,037	89
	1 : 5,0	0,313	0,063	0,200	0,039	82
	1 : 7,5	0,281	0,038	0,133	0,024	63
	1 : 10,0	0,375	0,038	0,100	0,025	66
	1 : 15,0	0,375	0,025	0,066	0,018	73
c) Laterites talaj	1 : 2,5	0,165	0,066	0,400	0,032	49
	1 : 5,0	0,275	0,055	0,200	0,027	50
	1 : 7,5	0,248	0,033	0,133	0,018	54
	1 : 10,0	0,330	0,033	0,100	0,019	57
	1 : 15,0	0,330	0,022	0,066	0,013	61

ból kivont huminsavakra vonatkozóan a következő: öntéstalaj > laterites talaj > barna erdőtalaj.

A 3. táblázaton közölt eredmények alapján megállapítható, hogy az egyes montmorillonit-huminsav keverékek kationkicserélő kapacitás értékei kisebbek, mint az őket alkotó komponensek kapacitásának összege (1. táblázat), ami azt jelenti, hogy a kapacitásértékek nem összegeződnek a komponensekből. A különbség annál észrevehetőbb, minél kisebb a huminsav-agyag arány, továbbá az inflexiós pontnak megfelelő pH-érték is nő a humusz mennyiséggel.

A mért kationkicserélő kapacitás értékekben a számított értékektől mutatózó eltérések alátámasztják — SEN [7] megállapításaival összhangban — a két komponens között fellépő kémiai kötések valószínűségét.

Mindezek a megfigyelések megegyeznek DEMOLON és BARBIER [1], GHOSH és MUKHERJEE [2] és mások által leírtakkal. A jelen kísérleteink alapján azonban az adszorpciós vizsgálatokhoz bizonyos mértékig hasonló módon, a kationkicserélő kapacitás értékek csökkenésének %-os értéke az öntés- > laterites  $\approx$  barna erdőtalajból kivont huminsav sorrendet követi.

A keverékeket alkotó két komponens közötti kémiai kötés valószínűségéről gyakran a keverékek viszkozitási adatainak vizsgálata alapján is meg lehet győződni. SEN [7] kísérletei során a koloid agyag kifolyási idejében jelentős változást tapasztalt huminsav szólok hozzákeverése után, amely csak a mechanikai keveredést feltételezve nem volt megmagyarázható.

Az 1. ábrán látható viszkozitási szám (a fajlagos viszkozitás és a rendszer töménységének hányadosa) — koncentráció közötti összefüggésből kitűnik, hogy noha a különböző huminsav: agyag arányokkal direkt korreláció nem mutatkozik, általában mégis úgy tűnik, hogy a modellkeverékek viszkozitási száma nő a humusz arányának növekedésével.

## 3. táblázat

## Montmorillonit-huminsav komplexek kationkicszerelő tulajdonságai

(1) Talajminta	(2) Huminsav— agyag arány	(3) Inflexiós pontban mért pH	(4) Kationkicszerelő kapacitás mgé/100 g			(5) Kationkicszerelő kapacitás csökkenés %-os értéke
			számított	mért	különbség	
a) Barna erdőtalaj	1 : 2,5	7,60	148,0	146,0	2,0	1,3
	1 : 5,0	7,50	124,0	120,0	4,0	3,2
	1 : 7,5	7,50	113,8	109,0	4,8	4,2
	1 : 10,0	7,50	103,4	101,6	6,9	6,3
	1 : 15,0	7,50	102,0	93,5	8,5	8,3
b) Öntéstalaj	1 : 2,5	7,70	207,0	203,0	4,0	1,9
	1 : 5,0	7,55	158,0	151,5	6,5	4,1
	1 : 7,5	7,50	138,0	129,0	9,0	6,5
	1 : 10,0	7,30	127,0	114,0	13,0	10,2
	1 : 15,0	7,25	115,5	100,5	15,0	12,9
c) Laterites talaj	1 : 2,5	8,05	196,5	194,0	2,5	1,3
	1 : 5,0	7,50	152,5	148,0	4,5	3,0
	1 : 7,5	7,45	133,0	127,0	6,0	4,5
	1 : 10,0	7,40	123,0	116,0	7,0	5,7
	1 : 15,0	7,15	114,0	104,0	10,0	8,8

A szerzők ezúton fejezik ki köszönetüket Prof. Dr. S. K. Mukherjee-nak, a Calcuttai Egyetem rektorhelyettesének, valamint Prof. Dr. B. B. Roy-nak, a Calcuttai Egyetem Mezőgazdasági kémia tanárának, dékánnak kutatómunkájuk támogatásáért.

## Összefoglalás

Agyag-humusz komplexek egyensúlyi rendszereit állítottuk elő egy standard indiai montmorillonit és egy-egy barna erdő-, öntés- és laterites talajból kivont huminsav mintából.

Az adszorpciós vizsgálatok szerint a két komponens közötti kölcsönhatás mértéke nő a humusz arányának csökkenésével. A kationkicszerelő kapacitás nem összegezhető a szerves és szervetlen alkotórészek kapacitásából. Mind az adszorpciós, mind az elektrokémiai vizsgálatok alapján kitűnik, hogy a kölcsönhatások erősségének csökkenő sorrendje figyelhető meg: öntés-, laterites, barna erdőtalajból kivont huminsavval készített preparátumokban. A modellkeverékek viszkozitásszáma általában nő a humusz arányának növekedésével.

## Irodalom

- [1] DEMOLON, A. & BARBIER, G.: Conditions de formation et constitution des complexes argilo-humiques des soils. *Compt. Rend.* **188.** 654–659. 1929.
- [2] GHOSH, K. & MUKHERJEE, S. K.: Interaction of natural and synthetic humic-melanic acids with the clay minerals. *J. Ind. Chem. Soc.* **48.** 1147–1150. 1971.
- [3] GREENLAND, D. J.: Interactions between humic and fulvic acids and clays. *Soil Sci.* **111.** 34–41. 1971.
- [4] KODAMA, H. & SCHNITZER, M.: Thermal analysis of a montmorillonite-fulvic acid complex. *Proc. 3rd Intern. Clay Conf.* **1.** 765–774. 1969.

- [5] MORTLAND, M. M.: Clay-organic complexes and interactions. *Adv. Agron.* **22**. 75—117. 1970.
- [6] RASHID, M. A., BUCKLEY, DE E. & ROBERTSON, K. R.: Interaction of marine humic acid with clay minerals and a natural sediment. *Geoderma*. **8**. 11—27. 1972.
- [7] SEN, B. C.: Adsorption of humic acids on H-clays and the role of metal cations in humus adsorption. *J. Ind. Chem. Soc.* **37**. 793—797. 1960.

*Érkezett: 1977. január 18.*

### Adsorption, Cation Exchange and Viscosity Behaviours of Montmorillonite-Humic Acid Complexes

K. GHOSH, N. K. BISWAS, B. MANDAL and A. CHATTOPADHYAY

Department of Agricultural Chemistry, University of Calcutta (India)

#### Summary

Clay-humus complexes are prepared by the interaction of one standard Indian montmorillonite clay with three different soil humic acids of diverse origin, viz. brown forest, alluvial and lateritic, in different proportions. The adsorption study indicates that the interaction increases with the decrease in the proportion of humus. This is also supported by the lowering of the CEC data. The present investigations also reaffirms the fact that the CEC is non-additive which suggests the possibility of a chemical linkage between the inorganic and organic constituents. Both the adsorption and electrochemical experiments reveal that the interactions are strongest with the alluvial sample followed closely by the lateritic and brown forest. The viscosity study shows that the reduced viscosity usually increases with the increase in the proportion of humus.

*Table 1.* CEC of humic acids and montmorillonite. (1) Humic acid sample derived from a) brown forest soil, b) alluvial soil, c) lateritic soil. (2) Clay. (3) Concentration in %, (4) CEC in me base/100 g.

*Table 2.* Adsorption of humic acids on montmorillonite. (1) Origin of the sample. a) brown forest soil, b) alluvial soil, c) lateritic soil. (2) Humic acid: clay ratio. (3) Amount of clay in g, (m). (4) Amount of humic acid in g, (x). (5) Humic acid added per g of clay, (x/m). (6) Humic acid combined in g and %.

*Table 3.* Cation exchange characteristics of montmorillonite-humic acid complexes. (1) Origin of the sample a) brown forest soil, b) alluvial soil, c) lateritic soil. (2) Humic acid: clay ratio. (3) pH at the inflexion. (4) CEC calculated, found and difference in me base/100 g. (5) % lowering of CEC.

*Figure 1.* Reduced viscosity versus concentration plot of brown forest humic acid-montmorillonite complexes. Horizontal axis: concentration of the mixture, g/100 ml. Vertical axis: Viscosity of the mixture, ( $\eta_{sp}/c$ , ml/g).

### Características de adsorción, intercambio cationico y viscosimétricas de complejos monmorillonito-húmicos

K. GHOSH, N. K. BISWAS, B. MANDAL y A. CHATTOPADHYAY

Departamento de Química Agrícola, Universidad de Calcutta (India)

#### Resumen

Fueron preparados compuestos complejos arcillo-húmicos por interacción entre una arcilla montmorillonítica india y tres ácidos húmicos de diferente origen — extraídos de un suelo pardo forestal, aluvial y laterítico respectivamente — en variadas proporciones. El estudio de la adsorción indica que la interacción aumenta en la medida que baja la proporción del humus. Esto apoyan los datos de la CIC. Las investigaciones actuales una vez más también afirman el hecho que la CIC tiene carácter no-aditivo que revela la

posibilidad de la existencia de una liga entre los componentes inorganicos y organicos. Tanto de las investigaciones de la adsorción como de las electroquímicas surge que la interacción resulta más fuerte con los ácidos extraídos de la muestra del suelo aluvial la que siguen en orden decreciente la muestra del suelo laterítico y del suelo pardo forestal. Los estudios de la viscosidad demuestran que la viscosidad reducida en general se aumenta con el incremento de la proporción del humus,—

*Tabla 1.* CIC de los ácidos húmicos y la montmorillonita. (1) Muestra de adico humico deridavo del suelo a) pardo forestal, b) aluvial, c) laterítico. (2) Arcilla. (3) Concentración en %. (4) CIC, me basa/100 g.

*Tabla 2.* Adsorción del ácido húmico a la montmorillonita. (1) Origen de la muestra a) suelo pardo forestal, b) suelo aluvial, c) suelo laterítico. (2) Ración ácido húmico: arcilla. (3) Cantidad de arcilla, g (m). (4) Cantidad del ácido húmico, g (x). (5) Ácido húmico añadido por g de arcilla, (x/m). (6) de aquí: ácido húmico combinado, g y %.

*Tabla 3.* Características del intercambio catiónico de los complejos húmico-minerales. (1) Origen de la muestra a) suelo pardo forestal, b) suelo aluvial, c) suelo laterítico. (2) Ración ácido húmico: arcilla. (3) pH en el punto de inflexión. (4) CIC calculada, determinada y la diferencia, me basa/100 g. (5) % de disminución de la CIC.

*Fig. 1.* Viscosidad reducida en función de la concentración de los complejos formados del ácido húmico extraído del suelo pardo forestal con la montmorillonita. Eje horizontal: concentración de la mezcla, g/100 ml. Eje vertical: viscosidad de la mezcla, ( $\eta_{\text{esp}}/c$ , ml/g).

### Адсорбционные, ионообменные свойства и вязкость комплексов МОНТМОРИЛЛОНИТ-ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

К. ГХОШ, Н. К. БИСВАС, Б. МАНДАЛ и А. ЧАТТОПАДХИАИ

Кафедра Агрохимии Калькуттского Университета, Калькутта (Индия)

#### Резюме

Создали равновесные системы глинисто-гумусовых комплексов путем взаимодействия одного стандартного индийского образца монтмориллонита с различными соотношениями гуминовых кислот, выделенных из трех почв различного типа (бурая лесная, аллювиальная и латеритная почвы).

Адсорбционные анализы показали, что степень взаимодействия двух компонентов повышается со снижением соотношения гумуса. Это подтверждается и снижением величины ёмкости катионного обмена. На основании результатов проведенных исследований получил подтверждение и тот факт, что ёмкость не может слагаться из объёма органических и минеральных составных частиц, который указывает на возможность химических связей между компонентами. На основе адсорбционных и электрохимических исследований ясно видно, что самая тесная взаимосвязь наблюдается в препаратах с гуминовыми кислотами, извлеченными из аллювиальной почвы, затем из латерита и, наконец, из бурой лесной почвы. Измерения вязкости показали, что вязкость модельных смесей возрастает по мере увеличения содержания гумуса.

*Табл. 1.* Ёмкость поглощения выделенных гуминовых кислот и глины. (1) Образец гуминовой кислоты. а) бурая лесная почва. б) аллювиальная почва. с) латеритная почва. (2) Глина. (3) Концентрация в %. (4) Ёмкость поглощения в мг. экв/100 г.

*Табл. 2.* Поглощение гуминовых кислот монтмориллонитом. (1) Образец почвы. а) бурая лесная почва. б) аллювиальная почва. с) латеритная почва. (2) Соотношение гуминовой кислоты и глины. (3) Количество глины, г/м (4) Количество гуминовой кислоты (х). (5) Гуминовая кислота прибавленная к 1 г глины х/м. (6) Гуминовая кислота измеренная в равновесной системе, г и %.

*Табл. 3.* Катионнообменные свойства комплексов монтмориллонит-гуминовая кислота. (1) Образец почвы. а) бурая лесная. б) аллювиальная почва. с) латеритная почва. (2) Соотношение гуминовой кислоты и глины. (3) pH измеренная в точке инфлексии. (4) Ёмкость поглощения в мг. экв/100 г: рассчитанная, измеренная и разница. (5) Процентная величина ёмкости поглощения.

*Рис. 1.* Взаимосвязь между вязкостью комплекса гуминовая кислота бурой лесной почвы — монтмориллонит и концентрацией модельных смесей. По горизонтальной оси: концентрация модельных смесей. По вертикальной оси: вязкость (з с. пауз /с, мл/г).